

(13)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/42361 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 69/00 //**
(C08L 69/00, 51:04, 25:12, 25:08, 67:02)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]:**
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/12284**

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2000 (06.12.2000)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Martin**
[DE/DE]; Diedesfelder Strasse 26, 67487 Maikammer
(DE). **HOPFENSPIRGER, Xaver** [DE/DE]; Pom-
mernstrasse 12, 67454 Hassloch (DE). **LAUN, Martin**
[DE/DE]; Robert-Blum-Strasse 40, 68199 Mannheim
(DE). **HECKMANN, Walter** [DE/DE]; Geiersbergstrasse
2, 69469 Weinheim (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

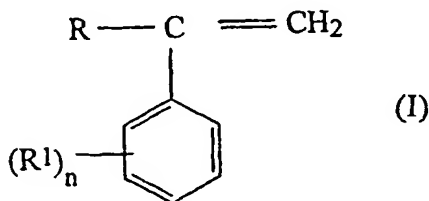
(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 59 420.1 9. Dezember 1999 (09.12.1999) **DE**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **ISOTROPIC THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON POLYCARBONATES AND STYROL
COPOLYMERS**

(54) Bezeichnung: **ISOTROPE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON POLYCARBONAT UND STYROL-
COPOLYMEREN**



a C₁₋₈ alkyl radical or hydrogen and R¹ is a C₁₋₈ alkyl radical and n has the value of 1, 2 or 3 or mixtures thereof and b22) 5 to 40 weight % of at least one unsaturated nitrile B22, C) 1 to 97.5 weight % of at least one thermoplastic copolymerisate C from c1) 60 to 85 weight % styrene or substituted styrenes C1 of the general formula (I) or mixtures thereof and c2) 15 to 40 weight % of at least one unsaturated nitrile C2, d) 0.5 to 50 weight % of a copolymerisate D from d1) 5 to 95 weight % of a thermoplastic styrene copolymer D1 from d11) 60 to 85 weight % styrene or substituted styrene D11 of the general formula (I) or mixtures thereof and d12) 15 to 40 weight % of at least one unsaturated nitrile D12, whereby 0.2 to 20 weight % relative to the sum of the components D11 and D12 is replaced by monomers which incorporate epoxy, hydroxy, carboxyl and/oxazoline groups, d2) 5 to 95 % of at least one thermoplastic polyester D2, and optionally other ingredients.

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulding materials containing the components A, B, C and D as well as optionally E, F, G and H. The sum of said components yields 100 weight %, a) 1 to 97.5 weight % of at least one aromatic polycarbonate A, b) 1 to 97.5 weight % of at least one graft polymer B from b1) 40 to 80 weight % of one graft base from a rubber-elastic polymer B1 based on alkylacrylates with 1 to 8 C atoms in an alkyl radical, ethylene, propylene, dienes and siloxanes and having a glass transition temperature of less than 0 °C, b2) 20 to 60 weight % of one support B2 from b21) 60 to 95 weight % styrene or substituted styrenes B21 having the general formula (I) wherein R is

(57) Zusammenfassung: Die thermoplastische Formmasse enthält die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt, a) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A, b) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats B aus b1) 40 bis 80 Gew.-% eines Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen, Propylen, Dienen und Siloxanen und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0 °C, b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder Glasübergangstemperatur von unter 0 °C, b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel (I), worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22, C) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen und c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2, d) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats D aus d1) 5 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Styrolcopolymerisats D1 aus d11) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrol D11 der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen und d12) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils D12, wobei 0,2 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Summe der Komponenten D11 und D12 ersetzt sind durch Monomere, die Epoxy-, Hydroxy-, Carboxyl- und/Oxazolingruppen aufweisen, d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2, und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe.



(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter:** Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, KR, MX, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Isotrope thermoplastische Formmassen auf Basis von Polycarbonat und Styrolcopolymeren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft isotrope thermoplastische Formmassen auf Basis von Polycarbonat und Styrolcopolymeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
10 Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien, insbesondere zur Herstellung von Karosserieteilen für den Automobilsektor.

Polymerblends aus Polycarbonat und Styrolpolymeren, wie beispielsweise ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisate) oder ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat-
15 Polymerisate) zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Daher finden diese Formmassen in den verschiedensten Bereichen Verwendung, wie beispielsweise im Automobilbau, im Bausektor, für Büromaschinen, sowie in elektrischen Geräten und Haushaltsgeräten.

20 In der EP-A-0 522 397 sind thermoplastische Polycarbonatformmassen beschrieben, die neben einem aromatischen Polycarbonat und einem kautschukelastischen Propfpolymerisat sowie Phosphorsäureestern und Antidrippingmitteln auch ein Copolymerisat oder Polykondensat aus Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und thermoplastischen Polyalkylenterephthalaten enthalten können.

25

Die Polymerblends können durch Zusatz halogenfreier Flammschutzmittel flammwidrig ausgerüstet werden, so daß die Brandprüfung nach UL-94 in bezug auf die Brandzeiten erfüllt wird. Polycarbonat/ABS-Blends, die eine phosphororganische Verbindung als Brandschutzmittel aufweisen, sind beispielsweise in EP-A-0 558 266 beschrieben.

30

Es ist bekannt, daß die Morphologie von Polycarbonat/Styrolcopolymer-Blends sehr stark von den Verarbeitungsbedingungen wie der Temperatur, der Schergeschwindigkeit usw. abhängt, was beispielsweise bei größeren Formteilen zu anisotropen mechanischen

Eigenschaften führen kann. Dieser Effekt wird durch Zugabe von Verstärkungs- und Füllstoffen noch verstärkt.

Es wurde bereits versucht, durch Zusatz von Polymethylmethacrylat (PMMA) die
5 Verträglichkeit von Polycarbonat/ABS-Formmassen zu verbessern, siehe
J. Appl. Polym. Sci. 69, 533 (1998).

Die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften kann hierdurch jedoch häufig noch nicht
zufriedenstellend vermindert werden.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Formmassen auf Basis von
Polycarbonat und Styrolcopolymeren, die zusätzlich Füll- und Verstärkungsstoffe
enthalten können und die im Vergleich zu den bekannten Formmassen möglichst isotrope
mechanische Eigenschaften aufweisen.

15

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß Umsetzungsprodukte aus speziellen
thermoplastischen Styrolcopolymeren mit thermoplastischen Polyestern den Ver-
arbeitungseinfluß auf die mechanischen Eigenschaften von Polycarbonat/Styrolcopolymer-
Blends reduzieren und zu weitgehend isotropen mechanischen Eigenschaften in den
20 erhaltenen Formkörpern führen.

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend die Komponenten A, B, C
und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt,

25

a) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,

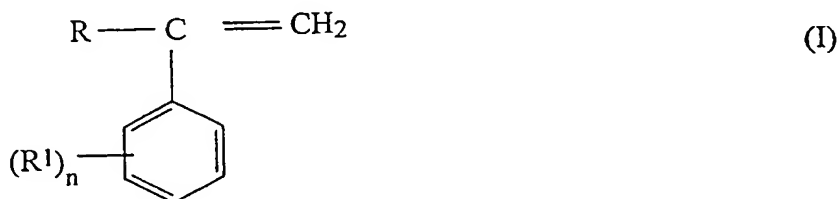
b) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats B aus

30

b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen
Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im
Alkylrest, Ethylen, Propylen, Dienen und/oder Siloxanen und mit einer
Glasübergangstemperatur von unter 0°C,

b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus

b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B2.1 der allgemeinen Formel I



worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und

b22 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22,

c) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus

c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2,

d) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats D aus

d1) 5 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Styrolcopolymerisats D1 aus

d11) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen D11 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

d12) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils D12,

wobei 0,2 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Summe der Komponenten D11 und D12 ersetzt sind durch Monomere, die Epoxy-, Hydroxy-, Carboxyl- und/Oxazolingruppen aufweisen,

- d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2,
- e) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füll- oder Verstärkungsstoffs E
- 5 f) 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer niedermolekularen organischen Säure F,
- g) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung G,
- 10 h) 0 bis 45 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe H.

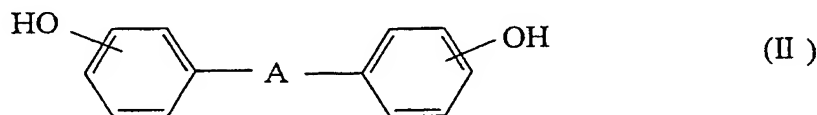
Nachstehend werden die bevorzugten Komponenten A bis H erläutert.

Komponente A

- 15 Die Komponente A ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 10 bis 93, insbesondere 50 bis 70 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt werden als Komponente A halogenfreie Polycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der

20 allgemeinen Formel II



25

worin A eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₃-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆- Cycloalkylidengruppe sowie -S- oder -SO₂ bedeutet.

- 30 Bevorzugte Diphenole der Formel II sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxyphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-

(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

5 Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

10 Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

15 Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Die Diphenole der allgemeinen Formel II sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

20

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende
25 Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorgano-siloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-A 33 34 782).

30 Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-A 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenol, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung.

10

Komponente B

Die Komponente B ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten. Die Komponente B ist vorzugsweise halogenfrei.

15

Die Pffropfpolymerisate B sind bevorzugt aufgebaut aus

b1) 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Pffropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,

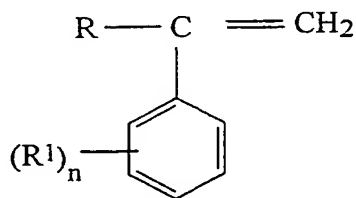
20

b2) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Pffropfaufgabe B2 aus

25

b21) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I

30



worin R ein C₁- bis C₈ Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl oder Wasserstoff bedeutet und R¹ einen C₁- bis C₈- Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und

5

b22) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

- 10 Für die Pfropfgrundlage B1 kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb von 10°C, vorzugsweise unterhalb von 0°C, besonders bevorzugt unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z.B. Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können, auf der Basis von Ethylen, Propylen, auf der Basis von Dienen wie Butadien oder
- 15 auf der Basis von Siloxanen. Als Propfkautschuk ergeben sich dann ASA-, ABS- bzw. Polysiloxankautschuke.

Bevorzugt sind Pfropfgrundlagen B1, die aufgebaut sind aus

- 20 b11) 60 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise von 69 bis 79 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates B11 mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat
- 25 b12) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren B12 wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen
- 30 b13) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren B13, wobei die Summe von B11, B12 und B13 100 Gew.-% ergibt.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren B13 eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1, 3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenylalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).

10 Diese Art von Pfropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

Von den Pfropfaufgaben B2 sind diejenigen bevorzugt, in denen B21 Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen und B22 Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. 15 Als bevorzugte Monomeren-Gemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder α -Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Pfropfaufgaben sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten B21 und B22

Die Pfropfgrundlage B1 der Pfropfpolymerisate B, die aus den Komponenten B11, 20 gegebenenfalls B12 und B13 aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 34 14 118 beschrieben.

Die Herstellung der Propfpolymerisate B kann beispielsweise nach der in der 25 DE-C 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

Der Aufbau der Pfropfaufgabe (Pfropfhülle) der Propfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen.

30 Im Falle des einstufigen Aufbaus der Pfropfhülle wird ein Gemisch der Monomeren B21 und B22 in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich von 95:5 bis 50:50, vorzugsweise von 90:10 bis 65:35 in Gegenwart des Elastomeren B1, in an sich bekannter Weise (vgl. z.B. DE-A 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pfropfhülle B2 macht die 1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf B2, aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur Styrol oder substituierte Styrole oder deren
5 Mischungen B21 verwendet.

Die 2. Stufe der Pfropfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf B2 aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den Monomeren B21 und den Nitrilen B22 im Gewichtsverhältnis B21/B22 von im
10 allgemeinen 90:10 bis 60:40, insbesondere 80:20 bis 70:30 angewendet.

Die Bedingungen der Pfropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-A 28 26 925 beschrieben.

15

Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung
20 mindestens zweier Pfropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, vergrößert, so daß der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Pfropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm Gewichtsverhältnis 70:30 bis 30:70 eingesetzt.

30 Der chemische Aufbau der beiden Pfropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Pfropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

Mischungen aus der Komponente A und B, wobei letztere ein grob- und ein feinteiliges Pfropfpolymerisat aufweist, sind z.B. in der DE-A 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus der Komponente A und B, wobei letztere eine zweistufige Pfropfhülle aufweist, sind aus EP-A-0 111 260 bekannt.

5

Komponente C

Die Komponente C ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten. Sie ist vorzugsweise halogenfrei.

10

Die Copolymerisate C sind erfindungsgemäß aus

15

c1) 60 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

c2) 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen aufgebaut.

20

Die Copolymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate C sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus α -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymere gleichzeitig eingesetzt werden.

25

Solche Copolymerisate entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepropft werden.

30

Die Copolymerisate C sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massenspolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160,

vorzugsweise 60 bis 110 ml/g (gemessen in 0,5%-iger DMF-Lösung bei 23°C) auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten MW (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

5 Komponente D

Die Komponente D ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 15 Gew.-% enthalten. Das Copolymerisat D wird vorzugsweise durch Schmelzecompoundierung der Komponenten D1 und D2 erhalten.

10

Der Anteil der Komponente D1 beträgt vorzugsweise 10 bis 90 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, der Anteil der Komponente D2 ebenfalls vorzugsweise 10 bis 90 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Dabei beträgt der Anteil der Comonomere mit funktionellen Gruppen, bezogen auf die Komponente D1, vorzugsweise 0,5 bis 15, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

15

Die Komponente D1 kann wie die Komponente C aufgebaut sein, mit dem Unterschied des zusätzlichen Vorliegens der Comonomere mit Epoxi-, Hydroxy-, Carboxyl- und/oder Oxazolin-Gruppen. Es kann somit auf die vorstehende Beschreibung verwiesen werden.

20

Die Herstellung der Komponente D1 kann wie für die Komponente C beschrieben erfolgen. Zudem kann auch eine polymeranaloge Umsetzung von Acrylnitril-haltigen Copolymeren mit Aminoethanol zu Oxazolinen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in EP-A-0 791 606 beschrieben ist.

25

Als Komponente D2 wird vorzugsweise ein thermoplastischer Polyester mit aliphatischen Dioleinheiten eingesetzt.

30

Unter einem thermoplastischen Polyester D2 werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht Polycarbonate verstanden, wie sie als Komponente A eingesetzt werden können. Die thermoplastischen Polyester leiten sich bevorzugt von aliphatischen Dihydroxyverbindungen und aromatischen Dicarbonsäuren ab.

Eine Gruppe bevorzugter teilaromatischer Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

5 Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure wie oben beschrieben stammt.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

10

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

15

Die aromatischen Dicarbonsäuren weisen in der Regel von 8 bis 30 C-Atome auf. Der bzw. die aromatischen Ringe können substituiert sein, z.B. mit einem oder mehreren C₁- bis C₄ Alkylresten wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl oder t-Butyl. Als bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure zu nennen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von 20 bis 50 mol-% Isophthalsäure und 50 bis 80 mol-% Terephthalsäure.

20

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt sein.

25

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethylol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

30

Als besonders bevorzugte thermoplastische Polyester D2 sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat und Polybutyl-
5 enterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

Die Viskositätszahl der Polyester D2 liegt im allgemeinen im Bereich von 70 bis 220, vorzugsweise von 100 bis 150 (gemessen in einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C)).

10

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise
15 durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

20

Die Herstellung der Komponente D aus den Komponenten D1 und D2 erfolgt vorzugsweise durch Schmelzecompoundierung, insbesondere in einem Schmelzemischaggregat, wie einem Extruder, Knetter, Banbury-Mischer bei Temperaturen von
20 vorzugsweise 240 bis 300°C und Verweilzeiten von vorzugsweise 0,5 bis 30 Minuten.

Komponente E

Die Komponente E wird in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 35 und insbesondere 0 (bei Vorliegen 5) bis 20 Gew.-% eingesetzt.
25 Dabei können Teilchen- oder faserförmige Füllstoffe oder deren Gemische eingesetzt werden.

30

Beispiele faserförmiger Füll- oder Verstärkungsstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der
30 Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 5 bis 20 µm.

Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

5

Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

10 Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, Suzoit, Zinnmaletit, Talkum Chlorit, Phlogophit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Kaolin, besonders kalzinierter Kaolin.

15 Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 μm , bevorzugt weniger als 40 μm aufweisen und deren sogenanntes Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt.

20

Die Teilchendurchmesser können dabei z.B. dadurch bestimmt werden, daß elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchen-
25 durchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, der weniger als 40 μm beträgt, kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

30 Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 μm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils

bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 µm und einem Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

- 5 Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen aus 5 bis 95, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-% teilchenförmigen mineralischen Füllstoffen und 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 95 Gew.-% faserförmigen Füllstoffen, wobei mindestens 50 Gew.-% der faserförmigen Füllstoffe eine Länge von mehr als 50 µm, insbesondere mehr als 60 µm, aufweisen. Die Länge bezieht sich dabei auf das fertige Produkt.

10

- Als Füllstoffe können zudem Metallflocken (wie Aluminiumflocken von Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, teilbeschichtete Füllstoffe wie Nickel-beschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, eingesetzt werden. Insbesondere kommen Al-Flocken (K 102 von Transmet) für EMI-Zwecke
15 (electro-magnetic interference) wie auch Abmischungen mit zusätzlichen Kohlenstofffasern, Leitfähigkeitsruß, oder Nickel beschichteten C-Fasern.

Komponente F

- Die Komponente F ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 2,
20 vorzugsweise 0 bis 1,8, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,1) bis 0,5 Gew.-% enthalten.

Komponente F ist eine niedermolekulare halogenfreie organische Säure.

- Unter niedermolekular im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bis zu mehrkernige,
25 beispielsweise bis zu fünfkernige Verbindungen, insbesondere monomolekulare Verbindungen verstanden.

- Die Säuren sind erfindungsgemäß halogenfrei, d.h. enthalten im molekularen Gerüst keine Halogene. Säuren, die geringfügige halogenhaltige Verunreinigungen aufweisen, sind
30 dagegen erfindungsgemäß mit umfaßt.

Unter Säuren in Sinne der Erfindung werden auch deren Hydrate verstanden.

Vorteilhafterweise werden Säuren eingesetzt, die bei den Verarbeitungstemperaturen nicht oder nur gering flüchtig sind bzw. sich bei Temperaturen von bis zu etwa 300°C nicht zersetzen.

- 5 Die Säuren können eine, zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu zehn Säuregruppen enthalten.

Bevorzugt werden organische Säuren eingesetzt. Es kommen sowohl aromatische als auch aliphatische Säuren in Betracht. Ebenso können aliphatisch/aromatische Säuren verwendet
10 werden. Zu den bevorzugten Säuren zählen Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Sulfonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Mandelsäure oder Weinsäure.

Besonders bevorzugt werden Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure oder deren
15 Mischungen eingesetzt. Beispielsweise kann darin der Gewichtsanteil der Zitronensäure von 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90 % und der der p-Toluolsulfonsäure entsprechend von 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90 % betragen.

Komponente G

20 Komponente G ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,2) bis 10 Gew.-% enthalten.

Als Komponente G können alle bekannten üblichen phosphorhaltigen Flammschutzmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden die in der DE-A-40 34 336 und/oder die in der
25 EP-A 0 522 397 aufgeführten Flammschutzmittel eingesetzt. Beispiele sind Tri-(2,6-dimethylphenyl)phosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Diphenyl-2-ethylcresylphosphat, Diphenyl-cresylphosphat, Tri(isopropylphenyl)phosphat sowie Phosphorsäure-bis-phenyl-(4-phenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(4-phenylphenyl)ester, Phosphorsäure-tris-(4-phenylphenyl)ester, Phosphorsäure-bis-phenyl-
30 (benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-tris-(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[1-phenylethylphenyl]ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[1-methyl-1-phenylethylphenyl]ester und Phosphorsäure-

phenyl-bis-[4-(1-phenethyl)-2,6-dimethylphenyl]ester. Sie können auch im Gemisch mit Triphenylphosphinoxid oder Tri-(2,6-dimethylphenyl) phosphinoxid eingesetzt werden.

5 Zudem sind als Flammenschutzmittel Resorcinoldiphosphat und entsprechend höhere Oligomere, Hydrochinondiphosphat und entsprechende höhere Oligomere bevorzugt.

Komponente H

Komponente H wird in Mengen von 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,2) bis 10 Gew.-% eingesetzt.

10

Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,2) bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

20

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen von 0 bis 4, bevorzugt 0 bis 3,5 und insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,5) bis 3 Gew.-% enthalten.

25

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

30

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumoxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt

wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden und Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche π -Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiel für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Weiterhin können auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere als Gleit- und Entformungsmittel verwendet werden.

- 5 Insbesondere vorteilhaft ist der Einsatz von UV- und Wärmestabilisatoren für Polycarbonat und Styrolcopolymere. Beispiele geeigneter Stabilisatoren sind zudem in DE-A-44 19 897 aufgeführt. Weiterhin können Umesterungsinhibitoren, wie Phosphate, Phosphite oder Phosphonite enthalten sein.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung unter Entfernen der Lösungsmittel ist möglich. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische von Chlorbenzol und Methylenchlorid oder
- 15 Gemische von Chlorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol. Vorzugsweise wird ohne chlorhaltige Lösungsmittel gearbeitet. Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

- Das Mischen der beispielsweise trockenen Komponenten A bis D und gegebenenfalls E bis
- 20 H kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht das Mischen bei Temperaturen von 200 bis 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten gegebenenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

- 25 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen oder Sintern.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Folien, Fasern und
- 30 Formkörpern eingesetzt werden. Zudem können sie besonders bevorzugt zur Herstellung von Karosserieteilen im Automobilsektor, insbesondere zur Herstellung von großflächigen Automobilaußenteilen eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft auch entsprechende Formkörper, Fasern oder Folien sowie Karosserieteile von Kraftfahrzeugen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

5

Beispiele

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurden aus der integralen Massenverteilung an einer veraschten und mittels Ultraschall dispergierten Probe bestimmt. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das
10 Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z, und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796 bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner
15 einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der
20 Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient $Q = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$ stellt ein Maß für die
25 Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

A: Ein handelsübliches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A mit einer
30 Viskositätszahl von 61,3 ml/g, gemessen an einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in Methylenchlorid bei 23°C.

B1: Ein feinteiliges Pfropfpolymerisat, hergestellt aus

5 β1) 16 g Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodecenylacrylat, die in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes einer C₁₂ – C₁₈-Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat, 0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt wurden. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g Butylacrylat und 1,6 g Tricyclodecenylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde gerührt. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt, und die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient Q = 0,29).

15 β2) 150 g des nach β1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Pfpfpmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfpfgrad des Pfpfpmischpolymerisats betrug 35 %, die Teilchengröße 91 nm.

25 B2: Ein grobteiliges Pfpfppolymerisat, das folgendermaßen hergestellt wurde:

30 β3) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach β1 hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 g Butylacrylat und 1 g Tricyclodecenylacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes einer C₁₂ – C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt

von 40 %. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) des Latex wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,1$).

- 5 $\beta 4$) 150 g des nach $\beta 3$ hergestellten Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Pfpfpmischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75:25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann
10 mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfpfgrad des Pfpfpmischpolymerisats wurde zu 35 % ermittelt; die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 510 nm.
- 15 C: Copolymer aus 81 Gew.-% Styrol und 19 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl von 72 ml/g (gemessen in einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C).
- 20 D: Erhalten durch Extrusion von 50 Gew.-% eines Copolymeren bestehend aus 74 Gew.-% Styrol-, 24,2 Gew.-% Acrylnitril- und 1,8 Gew.-% Vinyloxazolin-Einheiten mit einer Viskositätszahl von 76 ml/g (gemessen in einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C) mit 50 Gew.-% eines Polybutylenterephthalats, z.B. Ultradur® B 4520 der BASF AG, charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 130 (gemessen in 0,5 Gew.-%-iger Lösung aus
25 Phenol/o-Dichlorbenzol).
- 30 E1: Talkum IT-Extra, Hersteller Norwegian Talc
 $X_{10} = 1,7 \mu\text{m}$, $X_{90} = 10,82 \mu\text{m}$ [Bestimmt mittels Laserbeugung, wobei die Mineralien in einer Suspensionszelle in einem VE-Wasser/1 % CV-K8-Tensid-Gemisch (Vertreiber: CV-Chemievertrieb, Hannover) homogenisiert wurden (Magnetrührer, Drehzahl 60 min⁻¹)].

pH-Wert der wässrigen Suspension: 8,5

E2: Glasfaser mit einer Epoxysilan-Schlichte und einem Faserdurchmesser von 10 µm (z.B. PPG 3786)

5 E3: Glasfaser mit einer Epoxysilan-Schlichte und einem Faserdurchmesser von 6 µm

F: Zitronensäure-Hydrat, Reinheit 99 % von Aldrich

10 H: Ein hochmolekularer Mehrkomponentenester mit einer Viskosität von 110 bis 150 mPa*s bei 80°C (Loxio[®]G 70S von Henkel).

Herstellung der thermoplastischen Formmassen

15 Die Komponenten A bis H wurden auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 von Werner & Pfleiderer) bei 250 bis 280°C gemischt, als Strang ausgetragen, gekühlt und granuliert.

Das getrocknete Granulat wurde bei 260 bis 280°C zu Normkleinstäben, ISO-Prüfkörpern, Rundscheiben (60 x 3 mm) und Platten (1200 x 300 x 3 mm) verarbeitet, die Werkzeugtemperatur betrug 80°C.

20

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungs-temperatur ermittelt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460 mit einer Kraft von 49,05N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde an Normkleinstäben ermittelt.

25 Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde nach DIN 53 735 bei einer Temperatur von 260°C und 5 kg Belastung bestimmt.

Das Bruchverhalten wurde mittels des Durchstoßtests nach DIN 53 443 bei -30 C geprüft.

30 Die Kerbschlagzähigkeit wurde nach ISO 179 1eA bei Raumtemperatur an ISO-Stäben geprüft. Die thermische Ausdehnung (CTE) wurde nach DIN 53752, Verfahren A, an jeweils 2 Probekörpern (10 x 10 x 4) bestimmt. Angegeben sind die in Längsrichtung bei 25°C gemessenen Werte.

Zur Prüfung der Anisotropie der mechanischen Eigenschaften wurden aus den Platten ISO-Probekörper parallel und senkrecht zur Fließrichtung entnommen und vermessen. Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Bestimmung der Faserlängen wurde folgendermaßen durchgeführt:

Die mittlere Länge (Zahlenmittelwert) der Fasern wurde am Glührückstand von Formkörpern bestimmt. Dazu wurde der Glührückstand in Zeiss-Immersionsöl aufgeschwemmt. Um eine Unterscheidung zwischen den Füllstoffpartikeln und den Fasern zu gewährleisten, wurde die Länge von mindestens 100 Fasern manuell bestimmt und daraus der Mittelwert berechnet.

Tabelle 1

Formmasse Nr.	VI	1	V2	2	V3	3	V4	4	5
Komponente [Gew.-%]									
A	61,2	58,8	61,1	58,7	60	57,5	63	60,5	60,5
B1	6,6	6,6	6,6	6,6	10	10	8	8	8
B2	6,6	6,6	6,6	6,6	10	10	8	8	8
C	13,1	10,5	13,0	10,4	20	17,5	12,8	10,3	10,3
D	-	5	-	5	-	5	-	5	5
E1	12	12	12	12	-	-	7	7	7
E2	-	-	-	-	-	-	1	1	-
E3	-	-	-	-	-	-	-	-	1
F	-	-	0,2	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2
H	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-

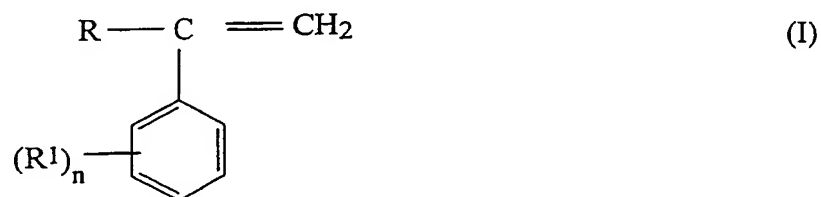
Formmasse Nr.	V1	1	V2	2	V3	3	V4	4	5
Vicat B [°C]	131	129	130	130	122	120	132	131	132
W _s -30 °C [nm]	65	69	70	78	75	87	76	82	86
MVI [ml/10 min]	11	11	10	11	13	13	10	10	10
ak senkrecht [kJ/m ²]	27	31	34	43	87	91	39	45	51
ak parallel [kJ/m ²]	11	22	13	25	43	71	14	27	33

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch hohe Zähigkeit, d.h. hohe Durchstoßarbeit bei -30°C und hohe Wärmeformbeständigkeit aus.

- 5 Die Isotropie der mechanischen Eigenschaften wird, wie am Beispiel der Kerbschlagzähigkeit gezeigt, durch Zusatz von Komponente D wesentlich verbessert. Die Werte für ak senkrecht und ak parallel liegen für die erfindungsgemäßen Formmassen wesentlich näher beieinander als für die Vergleichsmassen. Aufgrund ihrer geringen thermischen Ausdehnung eignen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen
- 10 Formmassen zur Herstellung großflächiger Teile für den Fahrzeugbau.

Patentansprüche

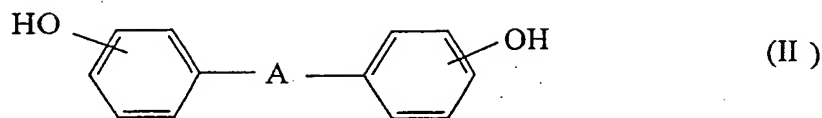
- 5 1. Thermoplastische Formmasse, enthaltend die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt,
- a) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,
- 10 b) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats B aus
- b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen, Propylen, Dienen und/oder Siloxanen und mit einer
- 15 Glasübergangstemperatur von unter 0°C,
- b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus
- b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I
- 20



worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und

- 30 b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22,
- c) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus

- 5 c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der
allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
- c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2,
- d) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats D aus
- 10 d1) 5 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Styrolcopolymers D1 aus
- d11) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen D11 der
allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
- d12) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils D12,
- 15 wobei 0,2 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Summe der Komponenten
D11 und D12 ersetzt sind durch Monomere, die Epoxy-, Hydroxy-,
Carboxyl- und/Oxazolingruppen aufweisen,
- 20 d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2,
- e) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füll- oder Verstärkungsstoffs E
- f) 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer niedermolekularen organischen Säure F,
- 25 g) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien
Phosphorverbindung G,
- h) 0 bis 45 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe H.
- 30 2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polycarbonate der
Komponente A auf Diphenolen der allgemeinen Formel II



5

basieren, worin A eine Einfachbindung, eine C₁₋₃-Alkyl-, eine C₂-C₃-Alkyliden-, eine C₃₋₆-Cycloalkyliden-Gruppe, sowie -S- oder -SO₂- bedeutet.

10

3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfgrundlage B1 der Komponente B aufgebaut ist aus

b11) 70 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates B11 mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest,

15

b12) 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren B12 oder deren Mischungen,

b13) 0,1 bis 5 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren B13,

20

wobei die Gesamtmenge der Komponenten B11, B12 und B13 100 Gew.-% ergibt.

25

4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C aus 70 bis 85 Gew.-% Styrol und 15 bis 30 Gew.-% Acrylnitril aufgebaut ist.

30

5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente D durch Schmelzecom poundierung der Komponenten D1 und D2 erhalten wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Mischen der Komponenten A bis D und gegebenenfalls E bis H.

7. Verwendung von Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- 5 8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Herstellung von Karosserieteilen.
9. Formkörper, Fasern und Folien aus einer Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 10 10. Formkörper nach Anspruch 9 in Form von Karosserieteilen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/42361 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 69/00 //
(C08L 69/00, 51:04, 25:12, 25:08, 67:02)

[DE/DE]: Robert-Blum-Strasse 40, 68199 Mannheim
(DE). HECKMANN, Walter [DE/DE]; Geiersbergstrasse
2, 69469 Weinheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12284

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2000 (06.12.2000)

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
199 59 420.1 9. Dezember 1999 (09.12.1999) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 8. November 2001

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEBER, Martin
[DE/DE]; Diedesfelder Strasse 26, 67487 Maikammer
(DE). HOPFENSPIRGER, Xaver [DE/DE]; Pom-
mernstrasse 12, 67454 Hassloch (DE). LAUN, Martin

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ISOTROPIC THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON POLYCARBONATES AND STYRENE
COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: ISOTROPE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON POLYCARBONAT UND STYROL-
COPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic moulding material containing a) 1 to 97.5 wt. % of at least one aromatic polycarbonate, b) 1 to 97.5 wt. % of at least one graft polymer consisting of optionally alkyl-substituted styrene and an unsaturated nitrile on an elastomeric graft base, c) 1 to 97.5 wt. % of at least one thermoplastic copolymerisate consisting of optionally alkyl-substituted styrene and an unsaturated nitrile, d) 0.5 to 50 wt. % of a copolymerisate, d1) consisting of a copolymer consisting of optionally alkyl-substituted styrene, an unsaturated nitrile and monomers with epoxy, hydroxy, carboxyl or oxazoline groups, and d2) 5 to 95 wt. % of at least one thermoplastic polyester, said copolymer d being producible by common extrusion of d1 and d2; and optionally, other ingredients.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine thermoplastische Formmasse beansprucht, die: a) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats, b) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats aus eventuell alkylsubstituiertem Styrol und einem ungesättigten Nitril auf einer elastomeren Pfropfgrundlage, c) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats aus eventuell alkylsubstituiertem Styrol und einem ungesättigten Nitril, d) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats, d1) aus einem Copolymer aus eventuell alkylsubstituiertem Styrol, einem ungesättigten Nitril und Monomeren, die Epoxy-, Hydroxy-, Carboxyl- oder/Oxazolingruppen aufweisen, und d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters wobei das Copolymerisat durch gemeinsame Extrusion von d1 und d2 hergestellt werden kann, und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe enthält.

WO 01/42361 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/12284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L69/00 //(C08L69/00,51:04,25:12,25:08,67:02)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 522 397 A (BAYER AG) 13 January 1993 (1993-01-13) cited in the application claims 1,10,11; example 1 ---	1,2,4,6, 7,9
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 120:272244/DN, HCAPLUS XP002167162 abstract & JP 05 295242 A (MITSUBISHI RAYON CO.) 9 November 1993 (1993-11-09) --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1-3,6,7, 9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">11 May 2001</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">31/05/2001</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Krische, D</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/12284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 119:73991/DN, HCAPLUS XP002167163 abstract & JP 05 093119 A (SUMITOMO BAKELITE) 16 April 1993 (1993-04-16) -----	1,5-7,9
A	DE 197 53 541 A (BASF AG) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-11; examples 1,2 page 7, line 55 - line 62 -----	1-4,6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12284

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0522397	A	13-01-1993	DE 4123041 A	14-01-1993
			JP 5214231 A	24-08-1993
			US 5272193 A	21-12-1993
JP 5295242	A	09-11-1993	JP 2867093 B	08-03-1999
JP 5093119	A	16-04-1993	NONE	
DE 19753541	A	10-06-1999	AU 1435799 A	16-06-1999
			WO 9928386 A	10-06-1999
			EP 1037945 A	27-09-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L69/00 //(C08L69/00,51:04,25:12,25:08,67:02)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 522 397 A (BAYER AG) 13. Januar 1993 (1993-01-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,10,11; Beispiel 1 ---	1,2,4,6, 7,9
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 120:272244/DN, HCAPLUS XP002167162 Zusammenfassung & JP 05 295242 A (MITSUBISHI RAYON CO.) 9. November 1993 (1993-11-09) --- -/--	1-3,6,7, 9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krische, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 119:73991/DN, HCAPLUS XP002167163 Zusammenfassung & JP 05 093119 A (SUMITOMO BAKELITE) 16. April 1993 (1993-04-16) -----	1,5-7,9
A	DE 197 53 541 A (BASF AG) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-11; Beispiele 1,2 Seite 7, Zeile 55 - Zeile 62 -----	1-4,6-10

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: Aktenzeichen

PCT/EP 00/12284

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0522397 A	13-01-1993	DE 4123041 A	14-01-1993
		JP 5214231 A	24-08-1993
		US 5272193 A	21-12-1993
JP 5295242 A	09-11-1993	JP 2867093 B	08-03-1999
JP 5093119 A	16-04-1993	KEINE	
DE 19753541 A	10-06-1999	AU 1435799 A	16-06-1999
		WO 9928386 A	10-06-1999
		EP 1037945 A	27-09-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)